

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-047437

(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.CI.

H01M 4/58

H01M 4/02

// C01G 51/00

(21)Application number : 2003-127017

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.2003

(72)Inventor : ARIMOTO SHINJI
OKUYAMA TAKAHIRO
NAGAYAMA MASATOSHI
YOSHIZAWA KOJI

(30)Priority

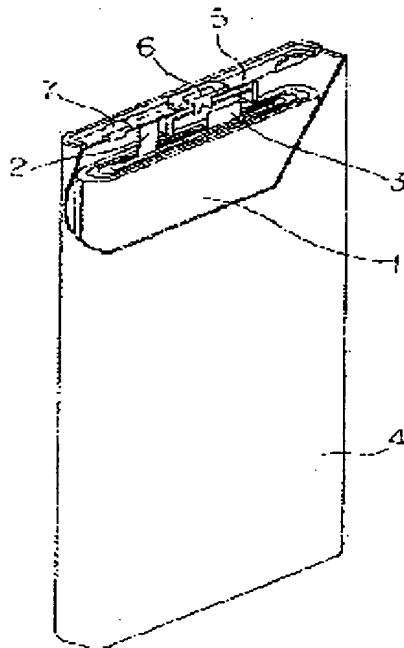
Priority number : 2002142145 Priority date : 16.05.2002 Priority country : JP

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode activator for a nonaqueous electrolyte secondary battery, wherein cycle life property and thermal stability of the positive electrode activator are improved to the utmost without reducing tap density of the positive electrode activator.

SOLUTION: The positive electrode activator for the nonaqueous electrolyte secondary battery is composed of complex oxide grains containing Li and Co, the complex oxide further containing element M1 and element M2. The element M1 is at least one chosen from Mg, Cu, and Zn. The element M2 is at least one chosen from Al, Ca, Ba, Sr, Y, and Zr. The element M1 is uniformly distributed in the above particles. The element M2 is distributed more on a surface part than inside the particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3637344

[Date of registration] 14.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-47437

(P2004-47437A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.CI.⁷

H01M 4/58

H01M 4/02

// C01G 51/00

F 1

H01M 4/58

H01M 4/02

C01G 51/00

テーマコード(参考)

4 G 0 4 8

5 H 0 5 0

審査請求 有 求求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-127017(P2003-127017)
(22) 出願日 平成15年5月2日(2003.5.2)
(31) 優先権主張番号 特願2002-142145(P2002-142145)
(32) 優先日 平成14年5月16日(2002.5.16)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人 100072431
弁理士 石井 和郎
100117972
弁理士 河崎 真一
有元 真司
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
(72) 発明者 奥山 高弘
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

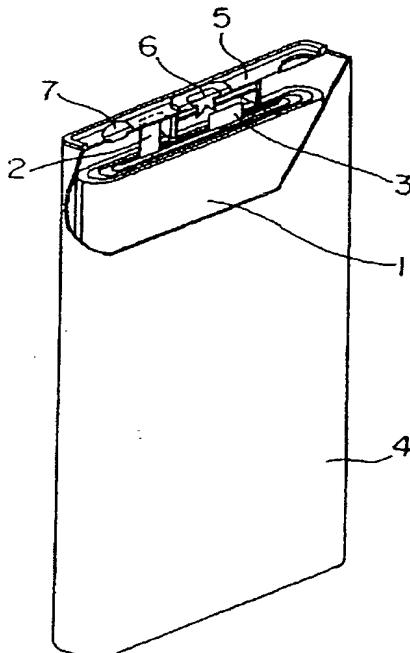
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】正極活物質のタップ密度を減少させずに、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性とその正極活物質の熱安定性の両方を最大限に向上させる。

【解決手段】LiとC〇とを含む複合酸化物の粒子からなり、前記複合酸化物は、さらに元素M¹および元素M²を含んでおり、元素M¹は、Mg、CuおよびZnよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素M²は、Al、Ca、Ba、Sr、YおよびZrよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素M¹は、前記粒子中に均一に分布しており、元素M²は、前記粒子の内部よりも表層部に多く分布している非水電解質二次電池用正極活物質。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

L iとC oとを含む複合酸化物の粒子からなり、前記複合酸化物は、さらに元素M¹および元素M²を含んでおり、元素M¹は、M g、C uおよびZ nよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素M²は、A l、C a、B a、S r、YおよびZ rよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素M¹は、前記粒子中に均一に分布しており、元素M²は、前記粒子の内部よりも表層部に多く分布している
非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記複合酸化物に含まれるL i、C o、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹が、0.5%以上8%以下であり、前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²が、0.05%以上2%以下である請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】

割合R²が、割合R¹以下である請求項2記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記粒子の半径をrとするとき、粒子表面から0.3r以内の領域には、粒子中心から0.3r以内の領域の1.2倍以上の濃度で元素M²が分布している請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】

前記粒子の平均粒子径が、1μm以上20μm以下であり、比表面積が、0.2m²/g以上1.2m²/g以下である請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】

(1) M g、C uおよびZ nよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素M¹とC oとを含み、元素M¹とC oとが均一に分布している化合物Xを調製する工程A、(2) A l、C a、B a、S r、YおよびZ rよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素M²を含む化合物Yと、化合物Xと、リチウム化合物とを、混合し、得られた混合物を加熱することにより、L iとC oとM¹とM²とを含む複合酸化物を得る工程B、を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】

前記混合物に含まれるL i、C o、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹が、0.5%以上8%以下であり、前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²が、0.05%以上2%以下である請求項6記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】

割合R²が、割合R¹以下である請求項7記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】

前記工程Bが、前記混合物を800℃以上1050℃以下で加熱する工程からなる請求項6記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】

前記工程Bが、ロータリーキルンを用いて、600℃以上750℃以下で前記混合物を予備加熱し、前記予備加熱に続いて前記混合物を800℃以上1050℃以下で加熱する工程からなる請求項6記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源を担う小型・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水電解質二次電池、特に、高電圧・高エネルギー密度を有するリチウム二次電池への期待は大きく、その開発が急がれている。

【0003】

近年、リチウム含有複合酸化物を正極活物質として含み、炭素材料を負極材料として含む電池が、高エネルギー密度のリチウム二次電池として注目を集めている。リチウム含有複合酸化物としてはL iC oO₂が実用化されている。さらなる高容量を目指して、L iNiO₂を実用化する試みも盛んであるが、L iNiO₂は熱安定性が低いという問題を有しており、その実現には困難が多い。

【0004】

これらの正極活物質は、充放電を行うことにより、膨張と収縮を繰り返す。この際、正極活物質には格子歪や結晶構造の破壊および粒子の割れが発生し、放電容量は低下する。そこで、これを防ぐために、コバルトの一部を他の元素で置換することにより、結晶格子の安定化を図り、サイクル寿命特性を改善する努力がなされている。

【0005】

例えば、特許文献1や特許文献2は、リチウム化合物と、酸化コバルトと、添加元素の化合物とを、混合し、焼成することで、コバルトの一部を添加元素と置換した正極活物質を提案している。これらの提案によれば、ある程度まではサイクル寿命特性を向上することができる。添加元素には、A lなどのサイクル寿命特性を向上させる効果を有する元素と、M gなどの正極活物質の熱安定性を向上させる効果を有する元素が採用されてい

3

4

る。

【0006】

【特許文献1】

特開昭63-121258号公報

【特許文献2】

特開2001-319652号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような従来の方法では、固相同士の反応であるため、添加元素が正極活物質の表層部に偏析する傾向がある。熱安定性を向上させる効果を有する元素が表層部に偏析すると、熱安定性の向上効果が小さくなり、所望の電池特性が得られない。そこで、共沈法により、予め添加元素を含むコバルト化合物を調製し、このコバルト化合物とリチウム化合物を焼成することも考えられる。しかし、共沈法により、Alなどを含むコバルト化合物を調製すると、そのタップ密度が著しく小さくなってしまう。その結果、正極活物質のタップ密度も小さくなり、電池の容量が小さくなるという問題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記を鑑みたものであり、正極活物質のタップ密度を減少させずに、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性とその正極活物質の熱安定性の両方を最大限に向上させることを目的とする。

【0009】

本発明は、LiとCoとを含む複合酸化物の粒子からなり、前記複合酸化物は、さらに元素M¹および元素M²を含んでおり、元素M¹は、Mg、CuおよびZnよりもなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素M²は、Al、Ca、Ba、Sr、YおよびZrよりもなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素M¹は、前記粒子中に均一に分布しており、元素M²は、前記粒子の内部よりも表層部に多く分布している非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

【0010】

ここで、完全に均一に元素M¹が前記粒子中に分布している必要はない。粒子の内部における元素M¹の分布と、粒子の表層部における元素M¹の分布とが実質的に同程度であればよい。一方、元素M²は、活物質のタップ密度の減少を防ぐ観点から、前記粒子の表層部に多く分布している必要がある。具体的には、前記粒子の表層部（粒子半径をrとするとき、表面から0.3r以内の領域）には、中心部（粒子半径をrとするとき、中心から0.3r以内の領域）の1.2倍以上の濃度で元素M²が分布していることが好ましい。

【0011】

なお、粒子半径rには、活物質を構成する粒子全体の平均粒径の1/2の値を用いる。ここで、平均粒径は、電

子顕微鏡観察による計数法により測定したFeret径を用いた。

また、粒子の表面から0.3r以内および中心から0.3r以内の領域における元素濃度は、例えば以下の方法で測定可能である。

【0012】

まず、活物質をペレット状に成形し、ペレットの表面から0.3rの深さまでの領域をスパッタリングして、その領域に含まれる元素の組成を決定する。その後、スパッタリングを続け、ペレットの表面から0.7rの深さから1rの深さまでの領域に含まれる元素の組成を決定する。こうして得られた組成から、所定元素の濃度もしくは濃度比を算出することができる。元素の組成は、二次イオン質量分析(SIMS)、飛行時間型質量分析(TOF-SIMS)、X線光電子分析(ESCA)、オージェ分光分析、X線マイクロ分析(EPMA)などにより決定することができる。

【0013】

前記複合酸化物に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹は、0.5%以上8%以下であり、前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²は、0.05%以上2%以下であることが好ましい。

割合R²は、割合R¹以下であることが好ましい。

【0014】

前記粒子の平均粒子径は、1μm以上20μm以下であることが好ましい。

前記粒子の比表面積は、0.2m²/g以上1.2m²/g以下であることが好ましい。

【0015】

本発明は、また、(1)Mg、CuおよびZnよりもなる群から選ばれた少なくとも1種の元素M¹とCoとを含み、元素M¹とCoとが均一に分布している化合物Xを調製する工程A、(2)Al、Ca、Ba、Sr、YおよびZrよりもなる群から選ばれた少なくとも1種の元素M²を含む化合物Yと、化合物Xと、リチウム化合物とを、混合し、得られた混合物を加熱することにより、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物を得る工程B、を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

【0016】

前記方法において、前記混合物に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹は、0.5%以上8%以下であり、前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²は、0.05%以上2%以下であることが好ましい。また、割合R²は、割合R¹以下であることが好ましい。

【0017】

前記工程Bは、前記混合物を800℃以上1050℃以下で加熱する工程からなることが好ましい。

5

前記工程Bは、また、ロータリーキルンを用いて、600℃以上750℃以下で前記混合物を予備加熱し、前記予備加熱に続いて前記混合物を800℃以上1050℃以下で加熱する工程からなることが好ましい。

【0018】

前記リチウム化合物の平均粒子径は、2～15μmであることが好ましい。

化合物Xの平均粒子径は、1～20μmであることが好ましい。

化合物Yの平均粒子径は、1～15μmであることが好ましい。

化合物Xは、四酸化三コバルトからなることが好ましい。

【0019】

工程Aは、特に、元素M¹をCoと共沈することにより、化合物XとしてM¹含有酸化コバルトを調製する工程であり、工程Bは、化合物Yと、M¹含有コバルト酸化物と、リチウム化合物とを、混合し、得られた混合物を加熱することにより、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物を得る工程であることが好ましい。

【0020】

工程Aで元素M¹をCoと共沈してM¹含有コバルト酸化物を得る場合、M¹含有コバルト酸化物中には、元素M¹とCoとが均一に分布している。また、工程Bで、このようなM¹含有コバルト酸化物を化合物Xに用いて、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物を得る場合、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物の粒子において、元素M²は内部よりも表層部に多く分布する。

【0021】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の正極活性物質の製造方法について説明する。

(1) 工程A

工程Aでは、Mg、CuおよびZnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素M¹とCoとを含み、元素M¹とCoとが均一に分布している化合物Xを調製する。化合物Xには、例えばM¹を含む水酸化コバルト、M¹を含む酸化コバルト、M¹を含む炭酸コバルトなどが適する。M¹を含む酸化物は、空気中で安定であり、コスト的に最も有利な四酸化三コバルト(Co₃O₄)からなることが好ましいが、一酸化コバルト(CoO)、三酸化ニコバルト(Co₂O₃)等からなるものでもよい。

【0022】

化合物Xの調製方法は、特に限定されないが、Co塩とM¹の塩とを溶解させた水溶液にアルカリ水溶液を注いで水酸化物を沈殿させる共沈法が好ましい。そこで、次に共沈法について説明する。

【0023】

共沈法では以下の原材料を用いることができる。

まず、Co塩には、硫酸コバルト、硝酸コバルトなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、特に硫酸コバルトが好ましい。

【0024】

M¹の塩には、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩などを用いることができる。例えば、Mgの塩としては、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔴酸マグネシウム、硫化マグネシウムなどを用いることができる。また、Cuの塩としては、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、酢酸銅、蔴酸銅、塩化銅、硫化銅などを用いることができる。また、Znの塩としては、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、硫化亜鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

【0025】

Co塩とM¹の塩とを溶解させた水溶液におけるCo塩の濃度は、例えば0.5～2mol/Lであり、M¹の塩の濃度は、例えば0.01～0.32mol/Lである。

【0026】

また、前記溶液に注ぐアルカリ水溶液のアルカリ濃度は、例えば10～50重量%である。アルカリ水溶液に溶解させるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどを用いることができる。

【0027】

Co塩とM¹の塩とを溶解させた水溶液およびアルカリ水溶液の温度は、いずれも特に限定されないが、例えば20～60℃である。

Co塩とM¹の塩とを溶解させた水溶液に、その水溶液のpHがCoとM¹が共沈するpH(一般的にはpH8以上)に制御されるように、アルカリ水溶液を連続的に滴下すると、コバルトとM¹の共沈物である水酸化物が得られる。この水酸化物を、濾過、水洗、乾燥後、酸素含有雰囲気中で焼成すると、化合物Xとしての酸化物が得られる。

【0028】

(2) 工程B

工程Bでは、まず、Al、Ca、Ba、Sr、YおよびZrよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素M²を含む化合物Yと、化合物Xと、リチウム化合物とを、混合する。その際、混合物に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹は、0.5%以上8%以下、さらには0.5%以上5%以下とし、前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²は、0.05%以上2%以下、さらには0.05

7

%以上1%以下とすることが好ましい。

【0029】

前記合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹が0.5%未満では、正極活物質の熱安定性がほとんど向上せず、8%をこえると、正極活物質の容量が不充分になる。また、前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²が、0.05%未満では、電池のサイクル寿命特性がほとんど向上せず、2%をこえると、正極活物質の容量が不充分になる。

ただし、割合R²は、割合R¹以下であることが好ましい。割合R²が、割合R¹をこえると、放電容量の低下が大きくなる。

【0030】

元素M²を含む化合物Yには、例えばM²の水酸化物、M²の酸化物、M²の炭酸塩、M²の硝酸塩などが適する。例えば、A₁を含む化合物としては、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどを用いることができる。また、C_aを含む化合物としては、水酸化カルシウム、酸化カルシウムなどを用いることができる。また、B_aを含む化合物としては、水酸化バリウム、酸化バリウムなどを用いることができる。また、S_rを含む化合物としては、水酸化ストロンチウム、酸化ストロンチウムなどを用いることができる。また、Yを含む化合物としては、水酸化イットリウム、酸化イットリウムなどを用いることができる。また、Z_rを含む化合物としては、硝酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどを用いることができる。

【0031】

リチウム化合物には、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどを用いることができる。なかでも炭酸リチウムおよび水酸化リチウムが、環境面とコスト面で最も有利である。

【0032】

前記リチウム化合物の平均粒子径は、2~15μm、さらには4~10μmであることが好ましい。リチウム化合物の平均粒子径が2μm未満では、得られるLiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物の密度が低下し、電池容量が低くなる。一方、リチウム化合物の平均粒子径が15μmをこえると、粒子が大きすぎて、化合物X、Yとの反応性が低下したり、反応が不均一に進行したりする。

【0033】

また、化合物Xの平均粒子径は、1~20μm、さらには4~10μmであることが好ましい。化合物Xの平均粒子径が1μm未満では、得られるLiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物の密度が低下し、電池容量が低くなる。一方、化合物Xの平均粒子径が20μmをこえないと、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物の粒

子径が大きくなりすぎ、それを用いた電池の高負荷特性が低下する。

【0034】

また、化合物Yの平均粒子径は、1~15μm、さらには1~10μmであることが好ましい。化合物Yの平均粒子径が1μm未満でも、15μmをこえても、化合物Xおよびリチウム化合物との均一な混合状態が得られず、比較的不均一な活物質が生成する。

【0035】

次いで、得られた混合物を加熱することにより、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物を調製する。工程Bでは、前記混合物を800℃以上1050℃以下、さらには900℃以上1050℃以下で加熱することが好ましい。加熱温度が800℃未満では、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物の結晶性が低くなり、それを用いた電池に充分な放電容量が得られない。一方、加熱温度が1050℃をこえると、LiとCoとM¹とM²とを含む複合酸化物の比表面積が低くなり、それを用いた電池の高負荷特性が低くなる。

【0036】

また、前記混合物を800℃以上1050℃以下で加熱する前に、ロータリーキルンを用いて、600℃以上750℃以下で前記混合物を予備加熱することが好ましい。このような2段階の焼成法によれば、結晶性の高い活物質が得られるとともに、未反応物の残留を低減することができる。なお、ロータリーキルンは、混合物を流動させながら加熱することができるため、原材料同士の接触回数を増加させることができるために、反応性を向上させることができる。

【0037】

以上のような方法によれば、LiとCoとを含む複合酸化物の粒子からなり、元素M¹および元素M²を含んでおり、M¹は、前記粒子中に均一に分布しており、M²は、前記粒子の内部よりも表層部に多く分布している正極活物質を得ることができる。

【0038】

本発明の正極活物質の平均粒子径は、1~20μm、さらには4~10μmであることが好ましい。正極活物質の平均粒子径が1μm未満では、活物質の密度が低いため、それを用いた電池の容量が低くなり、20μmをこえると、電池の高負荷特性が低下する。

【0039】

また、本発明の正極活物質の比表面積は、0.2~1.2m²/gであることが好ましい。正極活物質の比表面積が0.2m²/g未満では、それを用いた電池の高負荷特性が低くなり、1.2m²/gをこえると、非水電解質と正極活物質との接触面積が大きくなることから、正極でのガス発生量が多くなる。

【0040】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、以下の実施例では角型電池を作製したが、電池の形状はこれに限られない。本発明は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型または偏平型の電池や、電気自動車等に用いる大型電池にも適用できる。

【0041】

《実施例1》

正極活物質に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合*

*計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹および前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²として、表1に示す値を有する正極活物質を調製し、これを用いて実施例の電池A1～A6および比較例の電池B1～B4を作製した。ここでは、M¹としてMg、M²としてAlを採用した。

【0042】

【表1】

電池	R ¹	R ²	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	発熱温度 (°C)
A1	Mg:0.2%	Al:0.5%	139	68	220
A2	Mg:0.5%	Al:0.5%	138	71	230
A3	Mg:2%	Al:0.5%	137	80	250
A4	Mg:5%	Al:0.5%	133	82	270
A5	Mg:8%	Al:0.5%	130	84	277
A6	Mg:10%	Al:0.5%	127	86	280
B1	Mg:0.5%	Al:0.5%	136	65	200
B2	Mg:2%	Al:0.5%	130	75	220
B3	Mg:5%	Al:0.5%	120	77	250
B4	Mg:8%	Al:0.5%	110	79	265

【0043】

(i) 正極の作製

電池A1～A6に用いる正極活物質は、以下に述べる共沈法を採用して調製した。

工程A

硫酸コバルトおよび硫酸マグネシウムを溶解させた金属塩水溶液を調製した。前記金属塩水溶液における硫酸コバルトの濃度は1mol/Lとし、硫酸マグネシウムの濃度は表1に従って適宜調整した。攪拌下にある前記金属塩水溶液を50°Cに維持し、その中に、水酸化ナトリウムを30重量%含む水溶液をpH1.2になるように滴下して、水酸化コバルトを沈殿させた。水酸化コバルトの沈殿を濾過して水洗し、空気中で乾燥させ、次いで400°Cで5時間焼成し、酸化コバルトを得た。

【0044】

工程B

得られたマグネシウム含有酸化コバルトと、水酸化アルミニウムと、炭酸リチウムとを、表1に従って、所定のモル比で混合した。Li:(Co+Mg+Al)は、モル比で1:1とした。この混合物をロータリーキルンに入れ、空気雰囲気中で650°Cで10時間予備加熱した。次いで、予備加熱後の混合物を電気炉内で950°Cまで2時間で昇温し、950°Cで10時間焼成することにより、正極活物質を合成した。

【0045】

電池B1～B4に用いる正極活物質は、共沈法を採用せずに調製した。

濃度1mol/Lの硫酸コバルト水溶液を調製した。攪拌下にある前記硫酸コバルト水溶液を50°Cに維持し、その中に、水酸化ナトリウムを30重量%含む水溶液をpH1.2になるように滴下して、水酸化コバルトを沈殿させた。水酸化コバルトの沈殿を濾過して水洗し、空気中で乾燥させ、次いで400°Cで5時間焼成し、酸化コバルトを得た。

30 【0046】

得られた酸化コバルトと、硝酸マグネシウムと、水酸化アルミニウムと、炭酸リチウムとを、表1に従って、所定のモル比で混合した。Li:(Co+Mg+Al)は、モル比で1:1とした。この混合物をロータリーキルンに入れ、空気雰囲気中で650°Cで10時間予備加熱した。次いで、予備加熱後の混合物を電気炉内で950°Cまで2時間で昇温し、950°Cで10時間焼成することにより、正極活物質を合成した。

【0047】

40 電池A3および電池B2に用いる正極活物質中のAlおよびMgの分布状態を、二次イオン質量分析(SIMS)、飛行時間型質量分析(TOF-SIMS)、X線光電子分析(ESCA)、オージェ分光分析およびX線マイクロ分析(EPMA)により調べた。

【0048】

〔正極活物質粒子断面の分析〕

測定用の試料は、各活物質を、エポキシ樹脂と混合し、硬化させたのち、硬化物を切断、研磨して調製した。この試料を、上記分析法で面分析して、粒子の表面部と中心部の元素分布および濃度分布を測定した。

11

【0049】

[正極活物質粒子表面からの深さ方向の分析]

粒子表面からの深さ方向の分析には、スパッタリングを採用した。また、特に粒子表面の分析は、TOF-SIMS測定を中心に行った。

その結果、電池A3に用いる正極活物質中では、活物質粒子の表層部（粒子半径を r とするとき、表面から $0 \sim 3r$ 以内の領域）に、中心部（粒子半径を r とするとき、中心から $0 \sim 3r$ 以内の領域）の約2倍の濃度でA1が分布していることがわかった。一方、Mgは、活物質粒子中に均質に分布していた。

【0050】

また、電池B2に用いる正極活物質中では、活物質粒子の表層部（粒子半径を r とするとき、表面から $0 \sim 3r$ 以内の領域）に、中心部（粒子半径を r とするとき、中心から $0 \sim 3r$ 以内の領域）の約2倍の濃度でA1、約1.5倍の濃度でMgが分布していることがわかった。すなわち、A1とMgの両者が、活物質粒子の表層部に偏在していた。

【0051】

100重量部の所定の正極活物質に、導電材として3重量部のアセチレンブラックと、結着剤として7重量部のポリ四フッ化エチレンと、カルボキシメチルセルロースを1重量%含む水溶液100重量部とを加え、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤を、集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、所定寸法に裁断して、正極を得た。

【0052】

(i i) 負極の作製

平均粒子径が約 $20\mu\text{m}$ になるように粉碎・分級した100重量部の鱗片状黒鉛に、結着剤としてスチレン/ブタジエンゴムを3重量部と、カルボキシメチルセルロースを1重量%含む水溶液100重量部とを加え、攪拌・混合し、ペースト状の負極合剤を得た。この負極合剤を、集電体となる厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、所定寸法に裁断して、負極を得た。

【0053】

(i i i) 電池の組み立て

所定の正極と、上記負極を用いて、角型非水電解質二次電池（幅 34mm 、高さ 50mm ）を組み立てた。図1に、本実施例で作製した角型電池の一部を切り欠いた斜視図を示す。

【0054】

上記電池は以下のようにして組み立てた。まず、所定の正極と上記負極とを、厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを介して巻回して、極板群1を構成した。正極と負極には、それぞれアルミニウム製正極リード2およびニッケル製負極リード3を溶接した。極板群1の上部にポリエチレン樹脂製の絶縁リング（図示

10

12

しない）を装着し、アルミニウム製電池ケース4内に収容した。正極リード2の他端は、アルミニウム製封口板5にスポット溶接した。また、負極リード3の他端は、封口板5の中心部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接した。電池ケース4の開口端部と封口板5の周縁部とをレーザ溶接してから、封口板に設けてある注入口から所定量の非水電解液を注液した。最後に注入口をアルミニウム製の封栓7で塞ぎ、レーザー溶接で密封して電池を完成させた。

【0055】

非水電解質には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒に、 1.0mol/L の濃度でLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0056】

(i v) 電池の評価

[放電容量]

環境温度 20°C で、各電池の充放電サイクルを繰り返した。前記充放電サイクルにおいて、充電は、最大電流値 600mA で、充電終止電位 4.2V の定電流放電を行い、電位が 4.2V に到達してからは2時間の定電圧充電を行った。また、放電は、電流値 600mA で、放電終止電位 3.0V の定電流放電を行った。1サイクル目の正極活物質 1g あたりの放電容量を表1に示す。

【0057】

また、Mgの割合R¹と1サイクル目の放電容量との関係を図2に示す。

図2に示されるように、電池A1～A6は、Mgの割合の増加に伴う容量低下が小さいが、電池B1～B4は、容量低下が大きくなっている。このような結果は、電池B1～B4では、Mgが正極活物質の表層部に偏在しており、また、未反応のMg化合物が残存しやすいことに基づくものと考えられる。

【0058】

[容量維持率]

上記充放電サイクルにおいて、100サイクル目の放電容量の、1サイクル目の放電容量に対する割合を、容量維持率として百分率（%）で求めた。結果を表1に示す。

また、割合R¹と100サイクル目の容量維持率との関係を図3に示す。

【0059】

図3に示されるように、電池A1～A6および電池B1～B4は、共に正極活物質に含まれるMgの割合の増加に伴い、容量維持率が向上している。このような結果は、Mgにより、正極活物質の結晶構造が安定化されていることに基づくものと考えられる。また、電池A1～A6の方が、電池B1～B4よりも良好な結果を示していることから、電池A1～A6では、正極活物質内にMgが均一に存在しているため、Mgの添加効果が効率よく得られていることがわかる。

40

50

【0060】

〔発熱温度〕

上記充放電サイクルにおいて、3サイクル充放電終了後に、環境温度20°Cで、最大電流値600mA、終止電圧4.4Vで定電流充電を行い、4.4Vに到達してからは2時間の定電圧充電を行った。充電終了後、電池を分解し、正極より正極合剤を取り出し、そのうちの2mgをSUS PANに入れ、熱安定性の指標を与えるDSC測定を行った。測定は、RIGAKU Thermoplus（理学電機製）を用い、室温から400°Cまで10°C/分で空気雰囲気で行った。測定で観測された第1発熱温度を表1に示す。

【0061】

また、割合R¹と第1発熱温度との関係を図4に示す。図4に示されるように、電池A1～A6および電池B1～B4は、共に正極活物質に含まれるMgの割合の増加に伴い、熱安定性が向上している。このような結果は、*

*Mgにより、充電状態の正極活物質の結晶構造が安定化されていることに基づくものと考えられる。また、電池A1～A6の方が、電池B1～B4よりも良好な結果を示していることから、電池A1～A6では、正極活物質内にMgが均一に存在しているため、Mgの添加効果が少量で効率よく得られていることがわかる。

【0062】

〔実施例2〕

正極活物質に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹および前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²として、表2に示す値を有する正極活物質を調製し、これを用いて実施例の電池A7～A12および比較例の電池B5～B8を作製した。ここでは、M¹としてMg、M²としてAlを採用した。

【0063】

【表2】

電池	R ¹	R ²	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	発熱温度 (°C)	タップ密度 (g/cm ³)
A7	Mg:2%	Al:0.01%	139	76	235	2
A8	Mg:2%	Al:0.05%	139	77	240	2
A9	Mg:2%	Al:0.1%	138.7	78	245	2
A10	Mg:2%	Al:1%	135	83	260	1.98
A11	Mg:2%	Al:2%	131	88	265	1.97
A12	Mg:2%	Al:5%	120	94	275	1.95
B5	Mg:2%	Al:0.05%	139	77	236	1.8
B6	Mg:2%	Al:0.1%	138	79	247	1.6
B7	Mg:2%	Al:1%	133	85	265	1.5
B8	Mg:2%	Al:2%	128	89	270	1.4

【0064】

(i) 正極の作製

電池A7～A12に用いる正極活物質は、Mgの割合R¹を2%に固定し、Alの割合R²を変化させたこと以外、実施例1と同様に合成した。

電池B5～B8に用いる正極活物質は、以下に述べる共沈法を採用して調製した。

【0065】

硫酸コバルト、硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを溶解させた金属塩水溶液を調製した。前記金属塩水溶液における硫酸コバルトの濃度は1mol/Lとし、硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムの濃度は表2に従って適宜調整した。攪拌下にある前記金属塩水溶液を50°Cに維持し、その中に、水酸化ナトリウムを30重量%含む水溶液をpH12になるように滴下して、マグネシウム/アルミニウム含有水酸化コバルトを沈殿させた。この水酸化コバルトの沈殿を濾過して水洗し、空気中で乾燥させ、次いで400°Cで5時間焼成し、マグネシウム/アルミニウム含有酸化コバルトを得た。得ら

れたマグネシウム/アルミニウム含有酸化コバルトを用い、水酸化アルミニウムを用いなかったこと以外、実施例1と同様に正極活物質を合成した。

【0066】

電池A9および電池B6に用いる正極活物質中のAlおよびMgの分布状態を、実施例1と同様にして、二次イオン質量分析(SIMS)、飛行時間型質量分析(TOF-SIMS)、X線光電子分析(ESCA)、オージェ分光分析およびX線マイクロ分析(EPMA)により調べた。

【0067】

その結果、電池A9に用いる正極活物質中では、活物質粒子の表層部(粒子半径をrとするとき、表面から0.3r以内の領域)に、中心部(粒子半径をrとするとき、中心から0.3r以内の領域)の約3倍の濃度でAlが分布していることがわかった。一方、Mgは、活物質粒子中に均質に分布していた。

【0068】

また、電池B6に用いる正極活物質中では、MgとAl

15

の両者が、活物質粒子中に均質に分布していた。すなわち、電池B6に用いる正極活物質中には、A1が活物質粒子の内部により多く取り込まれていた。

所定の正極を用いて、実施例1と同様の角型非水電解質二次電池を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

【0069】

また、A1の割合R²と1サイクル目の放電容量との関係を図5に示す。

また、A1の割合R²と100サイクル目の容量維持率との関係を図6に示す。

また、A1の割合R²と第1発熱温度との関係を図7に示す。

また、A1の割合R²とタップ密度との関係を図8に示す。

【0070】

図5に示されるように、電池A7～A12よりも電池B5～B8の方が、正極活物質に含まれるA1の割合の増加に伴う容量減少が大きいことがわかる。このような結果は、電池B5～B8の正極活物質は、Co、MgおよびA1を同時に共沈させて調製されているため、調製時に取り込んだ硫酸イオンが合成後の活物質に残り、容量低下を引き起こしたことを見している。

【0071】

10

20

*

*また、図6、7に示されるように、電池A7～A12および電池B5～B8は、共に正極活物質に含まれるA1の割合の増加に伴い、容量維持率と熱安定性が向上している。

【0072】

また、図8に示されるように、電池A7～A12では、正極活物質に含まれるA1の割合を増加させても、タップ密度がほとんど変化していないのに対し、電池B5～B8では、正極活物質に含まれるA1の割合の増加に伴うタップ密度の減少が大きい。このような結果は、電池B5～B8の正極活物質には、硫酸イオンが取り込まれ、粒子が膨張したことに基づくものと考えられる。

【0073】

《実施例3》

正極活物質に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹および前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²として、表3に示す値を有する正極活物質を調製し、これを用いて実施例の電池A13～A17および比較例の電池B9～B13を作製した。ここでは、M¹としてMgを採用し、M²としてCa、Ba、Sr、YまたはZrを採用した。

【0074】

【表3】

電池	R ¹	R ²	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	発熱温度 (°C)
A13	Mg:2%	Ca:0.5%	137	76	250
A14	Mg:2%	Ba:0.5%	135	75	240
A15	Mg:2%	Sr:0.5%	132	73	250
A16	Mg:2%	Y:0.5%	133	73	230
A17	Mg:2%	Zr:0.5%	136	75	245
B9	Mg:2%	Ca:0.5%	128	72	225
B10	Mg:2%	Ba:0.5%	126	70	220
B11	Mg:2%	Sr:0.5%	125	71	228
B12	Mg:2%	Y:0.5%	128	70	218
B13	Mg:2%	Zr:0.5%	127	71	220

【0075】

(i) 正極の作製

電池A13～A17に用いる正極活物質は、Mgの割合R¹を2%に固定し、工程Bにおいて、水酸化アルミニウムの代わりに水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化イットリウムまたは硝酸ジルコニウムを用いるとともに、Ca、Ba、Sr、YまたはZrの割合R²を0.5%に固定したこと以外、実施例の電池A1と同様に合成した。

【0076】

電池B9～B13に用いる正極活物質は、Mgの割合R¹を2%に固定し、水酸化アルミニウムの代わりに水酸

化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化イットリウムまたは硝酸ジルコニウムを用いるとともに、Ca、Ba、Sr、YまたはZrの割合R²を0.5%に固定したこと以外、比較例の電池B1と同様に合成した。

【0077】

所定の正極を用いて、実施例1と同様の角型非水電解質二次電池を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

表3に示すように、実施例1と同様に、電池A13～A17の方が、電池B9～B13よりも、容量が大きく、容量維持率が高く、熱安定性も優れている。このような

17

結果は、電池B 9～B 13では、Mgが正極活物質の表層部に偏在しており、また、未反応のMg化合物が残存しやすいのに対し、電池A 13～B 17では、Mgが正極活物質に均一に分布していることに基づくものと考えられる。また、Al、Ca、Ba、Sr、YおよびZrのいずれを用いても、同様の傾向が見られることがわかる。

【0078】

《実施例4》

*

電池	R ¹	R ²	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	発熱温度 (°C)
A18	Cu:2%	Al:0.5%	132	75	230
A19	Zn:2%	Al:0.5%	134	73	235
B14	Cu:2%	Al:0.5%	125	70	210
B15	Zn:2%	Al:0.5%	127	65	205

【0080】

電池A 18～A 19に用いる正極活物質は、工程Aにおいて、硫酸マグネシウムの代わりに硫酸銅または硫酸亜鉛を用いたこと以外、実施例の電池A 3と同様に合成した。

電池B 14～B 15に用いる正極活物質は、硝酸マグネシウムの代わりに硝酸銅または硝酸亜鉛を用いたこと以外、比較例の電池B 2と同様に合成した。

【0081】

所定の正極を用いて、実施例1と同様の角型非水電解質二次電池を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表4に示す。

表4に示すように、実施例1と同様に、電池A 18～A 19の方が、電池B 14～B 15よりも、容量が大きく、容量維持率が高く、熱安定性も優れている。このような結果は、電池B 14～B 15では、CuまたはZnが正極活物質の表層部に偏在しており、また、未反応の※

*正極活物質に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹および前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²として、表4に示す値を有する正極活物質を調製し、これを用いて実施例の電池A 18～A 19および比較例の電池B 14～B 15を作製した。ここでは、M¹としてCuまたはZnを採用し、M²としてAlを採用した。

【0079】

【表4】

※CuまたはZn化合物が残存しやすいのに対し、電池A 18～B 19では、CuまたはZnが正極活物質に均一に分布していることに基づくものと考えられる。また、Mg、CuおよびZnのいずれを用いても、同様の傾向が見られることがわかる。

【0082】

《実施例5》

正極活物質に含まれるLi、Co、M¹およびM²の合計モル数に占めるM¹のモル数の割合R¹および前記合計モル数に占めるM²のモル数の割合R²として、表5に示す値を有する正極活物質を調製し、これを用いて実施例の電池A 20～A 21および比較例の電池B 16～B 17を作製した。ここでは、M¹としてMg、M²としてAlを採用した。

【0083】

【表5】

電池	R ¹	R ²	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	発熱温度 (°C)
A20	Mg:2%	Al:0.5%	137	79	248
A21	Mg:2%	Al:0.5%	136	75	245
B16	Mg:2%	Al:0.5%	130	73	219
B17	Mg:2%	Al:0.5%	129	71	220

【0084】

電池A 20に用いる正極活物質は、工程Aにおいて、Mg含有酸化コバルトの代わりに、共沈法で得たMg含有水酸化コバルトをそのまま用いたこと以外、実施例の電池A 3と同様に合成した。

また、電池A 21に用いる正極活物質は、Mg含有酸化コバルトの代わりに、Mgを均一に固溶させた炭酸コバルトを用いたこと以外、実施例の電池A 3と同様に合成

した。

【0085】

電池B 16に用いる正極活物質は、酸化コバルトの代わりに、水酸化コバルトを用いたこと以外、比較例の電池B 2と同様に合成した。

また、電池B 17に用いる正極活物質は、酸化コバルトの代わりに、炭酸コバルトを用いたこと以外、比較例の電池B 2と同様に合成した。

所定の正極を用いて、実施例1と同様の角型非水電解質二次電池を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表5に示す。

【0086】

表5に示すように、実施例1と同様に、電池A20～A21の方が、電池B16～B17よりも、容量が大きく、容量維持率が高く、熱安定性も優れている。このような結果は、電池B16～B17では、Mgが正極活物質の表層部に偏在しており、また、未反応のMg化合物が残存しやすいのに対し、電池A20～A21では、Mgが正極活物質に均一に分布していることに基づくものと考えられる。

また、Mg含有炭酸コバルトやMg含有水酸化コバルトを、Mg含有酸化コバルトの代わりに用いても、実施例1と同様の傾向が見られることがわかる。

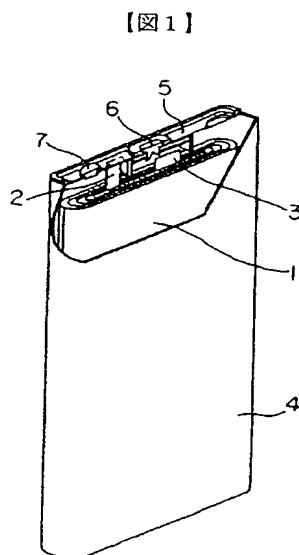
【0087】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、正極活物質のタップ密度を減少させずに、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性とその正極活物質の熱安定性の両方を最大限向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の角型電池の一部を切り欠いた斜視図である。



【図1】

【図2】実施例1にかかる正極活物質中のMgの割合R₁と1サイクル目の放電容量との関係を示す図である。

【図3】実施例1にかかる正極活物質中のMgの割合R₁と100サイクル目の容量維持率との関係を示す図である。

【図4】実施例1にかかる正極活物質中のMgの割合R₁と発熱温度との関係を示す図である。

【図5】実施例2にかかる正極活物質中のA1の割合R₂と1サイクル目の放電容量との関係を示す図である。

【図6】実施例2にかかる正極活物質中のA1の割合R₂と100サイクル目の容量維持率との関係を示す図である。

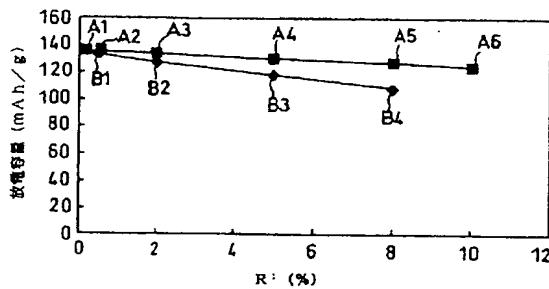
【図7】実施例2にかかる正極活物質中のA1の割合R₂と第1発熱温度との関係を示す図である。

【図8】実施例2にかかる正極活物質中のA1の割合R₂とタップ密度との関係を示す図である。

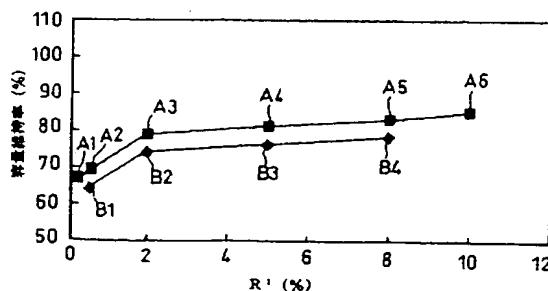
【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 封栓

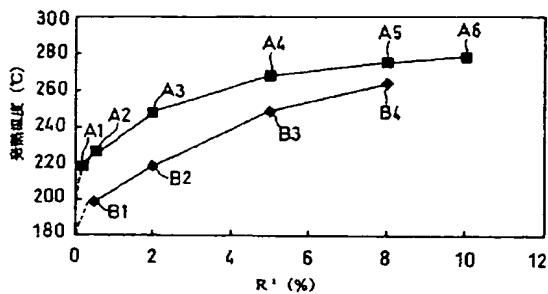
【図2】



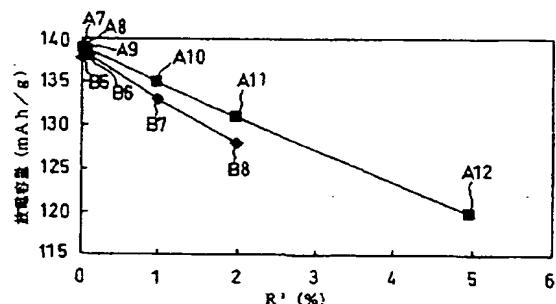
【図3】



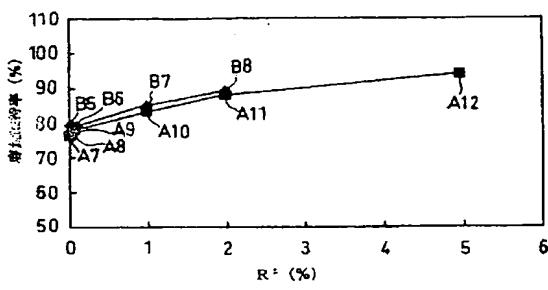
【図4】



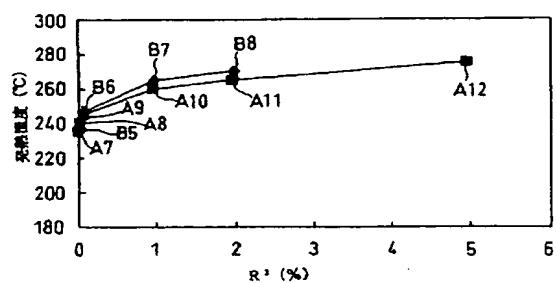
【図5】



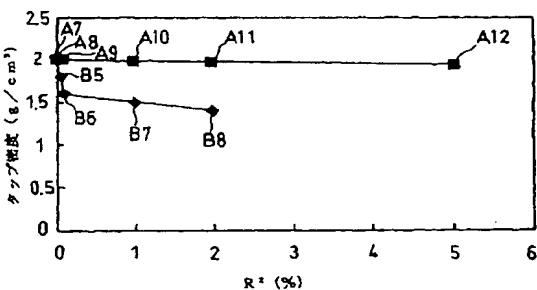
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 永山 雅敏

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 芳澤 浩司

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB02 AC06 AD03 AE05

5H050 AA07 AA08 AA15 BA17 CA08 CB08 FA12 FA17 FA19 GA02

GA10 GA29 HA02 HA05 HA07 HA14